Use of new and known N-acylated pyroglutamic acid derivs. - as activator for inorganic peroxy cpds., in bleaching, washing, cleaning and disinfecting compsns.

Patent Number: DE4338922

International patents classification: C11D-003/39 A01N-059/00 A61L-002/16 C07D-207/27 C07D-207/28 C07D-487/16 C11D-003/28 D06L-003/02

Also claimed is the use of N-acylpyroglutamic acid derivs. of formula (I) or (II) as activators for inorganic peroxy cpds. in aq. systems, esp. in bleaching, cleaning, washing and disinfecting liquors. R1 = H, 1-4C alkyl, alkali metal or NH4; R2 = 1-11C satd. or olefinically unsatd. hydrocarbon gp., (where the longest chain is opt. broken by ether bridge(s), (opt. substd. by 1 or 2 COOH, 1-3C alkoxy, -N(1-3C)alkyl)3+Cl- or opt. mono- or di-Rgp., (where the longest chain is open crossin by cline or loge(s), (open substation) of the longest chain is open crossin or cline or loge(s), (open substation) of the longest chain is open crossin or cline or loge(s), (open substation) or cline or cline or open cline Subsider Filly of opt. Historic of all-subsideric in, of a gp. of formula (a), in = 1-70 alkyl, 00011, -30211, On, -10(1-30 alkyl) of the index, in = 2-12.

ADVANTAGE - (I) has activator activity equal to that of EDTA on cotton soiled with tea, coffee, red wine, curry, tomato ketchup or clay, and better activity when the soil was tomato. (Dwg.0/0)

• Publication data:

Patent Family: DE4338922 A1 19950518 DW1995-25 C11D-

003/39 10p * AP: 1993DE-4338922 19931115

WO9514075 A1 19950526 DW1995-26 C11D-003/39

AP: 1994WO-EP02569 19940803

EP-729503 A1 19960904 DW1996-40 C11D-003/39 Ger FD: Based on WO9514075 AP: 1994EP-0926143 19940803; 1994WO-

EP02569 19940803 DSR: DE FR GB IT Priority n°: 1993DE-4338922 19931115

Covered countries: 4

<u>Cited patents</u>: EP-135444; EP-399584; EP-427224 1.Jnl.Ref

• Derwent codes :

Manual code: CPI: D09-A01A D11-B01D

E06-D16 E07-D03

Derwent Classes: D22 D25 E13 P34 Compound Numbers: 9525-A5801-U 9525-A5802-N 9525-A5802-U

· Patentee & Inventor(s):

Patent assignee: (DEGS) DEGUSSA AG Inventor(s): DEL GROSSO M; THIELE G

Update codes :

Basic update code:1995-25

Equiv. update code:1995-26

· Accession codes : Accession Nº: 1995-186717 [25] Sec. Acc. n° CPI : C1995-086772 Sec. Acc. n° non-CPI: N1995-146201

Others :

Image Copyright

Derwent 2002

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11D 3/39

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14075

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

26. Mai 1995 (26.05.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/02569

A1

- (22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 1994 (03.08.94)
- (30) Prioritätsdaten:

P 43 38 922.8

15. November 1993 (15.11.93) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DE-GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Georg [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 34, D-63452 Hanau (DE). DEL GROSSO, Michael [DE/DE]; Waldstrasse 23, D-63579 Freigericht (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: ACTIVATORS FOR INORGANIC PEROXY COMPOUNDS
- (54) Bezeichnung: AKTIVATOREN FÜR ANORGANISCHE PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN

(57) Abstract

The invention concerns the use of N-acylated pyroglutamic acid derivatives of the formula (I ou II), in which R1 is preferably H or Na and R2 is an optionally substituted aliphatic or aromatic hydrocarbon group, preferably a straight-chain alkyl group, as activators for inorganic peroxy compounds in aqueous systems, in particular for low-temperature bleaches. The invention also concerns bleaching, washing, cleaning and disinfecting agents containing such activators. The bleaching power of the com-

(II)

pounds identified as activators is at least equivalent to that of tetraacetylethylenediamine (TAED) and exceeds it in some cases.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten der Formel (I) oder (II), worin R¹ bevorzugt H oder Na und R² ein aliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein linearer Alkylrest ist, als Aktivator für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere für die Niedrigtemperaturbleiche. Die Erfindung betrifft ferner solche Aktivatoren enthaltende Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Die als Aktivatoren erkannten Verbindungen reichen bezuglich ihrer Bleichleistung an das Niveau des TAED heran und übertreffen dieses in einigen Fällen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumanien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachsian	SK	Słowakei
СМ	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen

Beschreibung

- Die Erfindung richtet sich auf die Verwendung von Nacylierten Pyroglutaminsäurederivaten als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen, wie insbesondere Wasserstoffperoxid und Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindungen. Die Erfindung richtet sich ferner auf
- 10 Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche diese Aktivatoren enthalten.
 - Anorganische Persauerstoffverbindungen werden als Oxidationsmittel in Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingesetzt, um die Wirkung derartiger
- 15 Mittel zu verbessern. Als Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und solche Stoffe zum Einsatz, welche in wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzen, wie Perborate und Percarbonate. Die Wirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen hängt außer vom pH-
- 20 Wert maßgeblich von der Temperatur ab. Während bei Temperaturen oberhalb etwa 80 °C eine gute Wirkung erzielt wird, ist bei der Verwendung der genannten anorganischen Persauerstoffverbindungen bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere bei 60 °C oder 40 °C oder darunter, die
- 25 Mitverwendung sogenannter Aktivatoren erforderlich. Bei den Aktivatoren handelt es sich überwiedend um N-Acyl- oder O-Acylverbindungen. In wäßriger Phase bilden sich aus den anorganischen Persauerstoffverbindungen und den Aktivatoren Percarbonsäuren, welche ein höheres Oxidationspotential als
- 30 H₂O₂ und dieses freisetzende Verbindungen aufweisen und daher auch im Niedertemperaturbereich eine gute Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionswirkung entfalten.

Unter den N-Acylverbindungen sind zahlreiche Stoffklassen als Aktivatoren vorgeschlagen worden, darunter: N,N,N',N'-Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N,N'-Di(alkoxycarbonyl)-hydantoine (US 3,928,223), N-Mono- und N,N'-Di(C1- bis C4)alkanoyl-hydantoine (DE-A 14 67 582 und DE-C 19 49 561), N-(C1- bis C4)Alkyloxycarbonylsuccinimide (US 3,928,223) und N,N'-Diacyl-2,5-diketopiperazine (DE-A 20 38 106). Trotz dieser Vielfalt konnte sich im Markt von den N-Acylverbindungen im wesentlichen nur TAED durchsetzen. Sowohl beim TAED als auch bei etlichen anderen N-Acylverbindungen werden nicht alle Acylgruppen in die entsprechenden Percarbonsäuren überführt - aus TAED entstehen maximal 2 Mol Peressigsäure.

In Anbetracht des wachsenden Bedarfs an Wasch-, Bleich-,
Reinigungs- und Desinfektionsmitteln für den
Niedertemperaturbereich besteht auch ein Interesse an
weiteren Aktivatoren auf der Basis von N-Acylverbindungen,
welche im wesentlichen an das Eigenschaftbild des TAED
heranreichen und/oder dieses in dem einen oder anderen
Punkt übertreffen. Die Aktivatoren sollten nach Möglichkeit
aus leicht verfügbaren und biologisch abbaubaren Rohstoffen
zugänglich sein.

Gefunden wurde, daß sich N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate der Formel (I)

25

oder allgemeinen Formel (II)

30

worin bedeuten:

 R^1 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

5 R² linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C₁- bis C₃-Alkoxy, -N((C₁-C₃)alkyl)₃+C₁-, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann,

oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes

Phenyl, wobei die Substituenten C_1 - bis C_4 -Alkyl,

Carboxy, $-SO_3H$, -CN, $-N((C_1-C_3)alkyl)_3+Cl^-$ oder $-NO_2$ sein können,

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

20

wobei R¹ die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine 25 ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und Desinfektionsflotten, gut verwenden lassen.

Bei der bevorzugten Verbindung gemäß Formel (I), welche in Form ihrer Diastereomeren vorliegen kann, handelt es sich um Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], das auch als Tetrahydro-dipyrrolo[1,2-a; 1',2'-d]pyrazin-3,5,8,10-tetraon bezeichnet wird. Die Verbindung gemäß Formel (I)

ist bekannt - GB 1 068 814 und J. Amer. Chem. Soc. (1952), Vol. 74, 2859-2864 - sie war bisher aber nicht als Aktivator bekannt. Die Verbindung (I), welche in einfacher Weise aus racemischer oder optisch aktiver

5 Pyroglutaminsäure und Essigsäureanhydrid erhältlich ist, kann sowohl als N-acyliertes Pyrrolidon als auch als N-acyliertes Diketopiperazin aufgefaßt werden. Die optisch aktive Ausgangsverbindung L-Pyroglutaminsäure ist leicht aus auf fermentativem Wege erhältlicher L-Glutaminsäure zugänglich.

Überraschenderweise erwies sich das N-acylierte Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I) als sehr wirksamer Aktivator: Im Mittel über sechs Testanschmutzungen auf Baumwolle (angeschmutzt mit Tee, Kaffee, Rotwein, Curry,

15 Tomatenketchup und Lehm) reicht die Bleichwirksamkeit dieses Aktivators an diejenige des TAED's heran und übertrifft diese bei Anschmutzungen wie Tomate deutlich.

Als Aktivator verwendbare N-acylierte racemische oder optisch aktive Pyroglutaminsäurederivate der allgemeinen

- 20 Formeln (II) und (III) sind durch Acylierung von DL-, Loder D-Pyroglutaminsäure mit einem Acylhalogenid oder
 Carbonsäureanhydrid in an sich bekannter Weise erhältlich.
 Einige der erfindungsgemäß als Aktivator verwendbaren NAcylpyroglutaminsäuren, wie N-Acetylpyroglutaminsäure,
- 25 waren zwar bekannt- Chem. Pharm. Bull 29(9), 2699-2701
 (1981) nicht jedoch deren Verwendbarkeit als Aktivatoren.
 Bisher nicht beschriebene Verbindungen der Formel (II), wie
 N-Hexanoyl-, N-Heptanoyl, N-Octanoyl und
 N-Nonanoylpyroglutaminsäure, und unter die Formel (III)
- 30 fallende Verbindungen, wie N,N'-Dodecan-1,12-dioyl-di-2pyrrolidon-5-carbonsäure, aus welcher in Gegenwart von Wasserstoffperoxid die als besonders bleichwirksam bekannte Diperoxydodecandisäure in situ gebildet wird, lassen sich in analoger Weise wie die vorbekannten Stoffe aus
- 35 Pyroglutaminsäure und den Säurehalogeniden der

WO 95/14075

Monocarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß Formel (II))
beziehungsweise α,ω-Dicarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß
Formel (III)) herstellen. Aktivatoren gemäß Formel (II)
erwiesen sich, obgleich pro Mol nur ein Mol Persäure
gebildet werden kann, als überraschend wirksam: Bei
gewichtsgleichem Einsatz ist die Bleichwirkung dieser
Aktivatoren bei der 60 °C-Wäsche vergleichbar mit
derjenigen von TAED.

Bei den Aktivatoren gemäß Formel (II) bzw. (III) bedeutet 10 der Rest R¹ H, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl oder in Form des Kations Li, Na, K oder NH4. Bevorzugt werden Stoffe mit R1 gleich H oder Alkalimetall, insbesondere Na. Im Prinzip kann R1 auch für ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls stehen, solche Stoffe werden aber nicht 15 bevorzugt, um den an sich unerwünschten Gehalt an Erdalkaliionen in den Wasch- und Bleichflotten nicht zu erhöhen. Ausgehend von Pyroglutaminsäure oder Pyroglutamaten zur Herstellung der Aktivatoren gelangt man unmittelbar zu Stoffen mit der bevorzugten Bedeutung für 20 \mathbb{R}^1 . Durch Überführung von \mathbb{R}^1 gleich H in \mathbb{R}^1 gleich Na kann die Löslichkeit von Verbindungen der Formel (II) erhöht werden, was inbesondere zweckmäßig ist, wenn R^2 ein für einen längeren Kohlenwasserstoffrest, Benzyl oder Phenyl steht.

- Die Bedeutung für R² kann, wie schon ausgeführt, sehr unterschiedlich sein. Besonders zweckmäßig steht R² für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 11 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Undecyl. Olefinische Kohlenwasserstoffreste, wie Vinyl,
- 30 Allyl, Propen-2-yl, sind möglich, werden aber weniger bevorzugt. Die Zahl und Größe der Substituenten am Kohlenwasserstoffrest wird im allgemeinen niedrig gehalten, um das Molekulargewicht der resultierenden Percarbonsäure zu begrenzen. Als aromatischer Rest R² wird außer Phenyl

substituiertes Phenyl mit vorzugsweise einer oder zwei Carboxy- oder Sulfogruppen bevorzugt.

Verbindungen vom Formeltyp (III) sind neu. Besonders zweckmäßig steht n für 2, 3, 4 und 10. Die zur Herstellung dieser Verbindungen erforderlichen Dicarbonsäuren, nämlich Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Dodecandisäure, deren Dichloride mit 2 Mol Pyroglutaminsäure unter Bildung von (III) umgesetzt werden, sind leicht verfügbar. R¹ ist auch bei den Stoffen der Formel (III) vorzugsweise Wasserstoff oder Natrium.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft die Aktivierung anorganischer Persauerstoffverbindungen, insbesondere $\rm H_2O_2$ und solche Verbindungen, welche in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid freisetzen. Hervorzuheben sind

- Perborate, insbesondere Natriumperborat-monohydrat,
 Natriumperborat-tetrahydrat, superoxidiertes
 Natriumperborat, und Natriumpercarbonat (2 Na₂CO₃·3 H₂O₂).
 Einsetzbar sind auch Perphosphate, Persilikate und
 Persulfate. Bei der Aktivierung können auch mehrere
- 20 anorganische Perverbindungen zugegen sein.

Bei der Verwendung werden anorganische Persauerstoffverbindungen und Aktivatoren in einem Verhältnis von 1 Mol Aktivsauerstoff zu 0,05 bis 1 Mol, vorzugsweise 1 zu 0,1 bis 0,5 Mol Aktivator eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivatoren können zur Aktivierung in reiner Form oder mit Hilfsstoffen, wie Granulierhilfsmitteln, Stabilisatoren, pH-regulierenden Stoffen, eingesetzt werden; geeignete Zugabeformen sind Pulver, Pasten, Tabletten, Granulate oder umhüllte 30 Granulate.

Je nach Verwendungszweck können die Aktivatoren und anorganischen Persauerstoffverbindungen außer in rein wäßriger Phase auch in wäßrig-organischer Phase zum Einsatz kommen. Ein rein wäßriges Milieu liegt bei den üblichen Wasch-, Bleich- und Reinigungsflotten vor. Ein wäßrig- organisches Milieu kann bei Anwendungen zur Desinfektion sowie bei technischen Oxidationsprozessen zweckmäßig sein.

- 5 Der pH-Wert des Reaktionsmediums kann zwischen etwa 4 und 13 liegen, vorzugsweise wird aber im alkalischen Bereich, meist bei pH 8 bis 11, gearbeitet, da in diesem Bereich sowohl die in situ-Bildung der organischen Persäure gut abläuft als auch die Stabilität der Perverbindungen
- 10 befriedigend ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche eine anorganische Persauerstoffverbindung und einen Aktivator aus der Reihe der erfindungsgemäß verwendbaren

- 15 und vorstehend beschriebenen N-acylierten Pyroglutaminsäuren der Formel (I), (II) oder (III) enthalten.
 - In den Mitteln können ein oder mehrere anorganische Persauerstoffverbindungen sowie ein oder mehrere
- 20 Aktivatoren, darunter mindestens ein erfindungsgemäßer und bei Bedarf auch handelsübliche oder andere vorbekannte Aktivatoren enthalten sein.
 - Erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren und anorganische Persauerstoffverbindungen können mit allen üblichen
- 25 Bestandteilen von Wasch- und Bleichmitteln kombiniert werden, um zu Wasch- und Bleichmitteln zu gelangen, welche zur Textilbehandlung im Nieder- und Mitteltemperaturbereich, aber auch zur Kochwäsche geeignet sind.
- 30 Hauptbestandteile solcher Wasch- und Bleichmittel sind, neben den erwähnten Perverbindungen und Aktivatoren, Gerüststubstanzen (Builder) und Tenside. Unter den Buildern sind insbesondere Natriumaluminiumsilikate (Zeolithe),

kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, komplexierende Aminocarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, mehrwertige Hydroxycarbonsäuren sowie Polycarbonsäuren und Salze der genannten Säuren zu nennen. Unter den Tensiden 5 sind insbesondere nichtionische Tenside, wie Fettalkoholund Alkylphenol-polyethylenglykolether sowie langkettige Alkylglykoside, und anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate und Sulfate von Fettalkoholen und Polyethylenglykolmonoethern, hervorzuheben. Weitere Stoffe 10 der Wasch- und Bleichmittel sind Elektrolyte, pHregulierende Stoffe, Stabilisatoren, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Avivagemittel. Die in derartigen Mitteln zu verwendenden Stoffe und Einsatzmengen sind dem Fachmann bekannt - eine 15 Übersicht nebst Literatur vermittelt H.G. Hauthal in "Chemie in unserer Zeit" 26 (1992) Nr.6, 293-303).

Ublicherweise setzen sich erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel etwa wie folgt zusammen:

	5 bis 30 Gew%,	vorzugsweise 10 bis 25 Gew%
20		anionische und/oder nichtionische
		Tenside,
	5 bis 60 Gew%,	vorzugsweise 20 bis 40 Gew%
		Gerüstsubstanzen aus der Gruppe
		Natriumaluminiumsilikate, kondensierte
25		Phosphate, Alkalisilikate,
		Alkalicarbonate, und deren
		Mischungen,
	0 bis 20 Gew%,	vorzugsweise 1 bis 8 Gew%
		Gerüstsubstanzen aus der Gruppe
30		komplexierender Aminocarbonsäuren,
		Polyphosphonsäuren, Polycarbonsäuren
		oder deren Salze sowie deren
		Mischungen,
	2 bis 35 Gew%,	vorzugsweise 10 bis 25 Gew%
35		anorganische Persauerstoffverbindungen

WO 95/14075

9

aus der Gruppe Natriumperborate und
Natriumpercarbonat,
0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%
erfindungsgemäß zu verwendende
N-acylierte

Pyroglutaminsäurederivate als
Aktivatoren

ad 100 % übliche Hilfsstoffe und Wasser

Reine Bleichmittel, wie sie als Zusatzmittel für 10 bleichmittelfreie Waschmittel zur Anwendung gelangen können, setzen sich im allgemeinen wie folgt zusammen:

insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, 5 bis 50 Gew.-%, anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Na-perborat-monohydrat oder - tetrahydrat oder/und 15 Natriumpercarbonat, insbesondere 5 bis 25 Gew.-% 2 bis 50 Gew.-%, erfindungsgemäß zu verwendende N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate als Aktivatoren, 20 Peroxidstabilisatoren, wie 0 bis 5 Gew.-% Wasserglas und Komplexbildner,

25 Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen Tenside, Builder, Persauerstoffverbindungen und erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren; Scheuermittel enthalten zusätzlich abrasiv wirkende Bestandteile.

0 bis 40 Gew.-%

ad 100 Gew.-%

pH-regulierende Mittel

andere übliche Hilfsstoffe.

Erfindungsgemäße Desinfektionsmittel basieren im

30 allgemeinen auf einer Kombination aus anorganischen
Perverbindungen und erfindungsgemäß zu verwendende
Aktivatoren sowie Hilfsstoffen aus der Reihe der
Stabilisatoren, Tenside, pH-regulierenden Stoffe und,
sofern erwünscht, organischen Lösungsmitteln und anderen

mikrobioziden Stoffen als die aus den Aktivatoren und Perverbindungen entstehenden Persäuren.

Beispiel 1

5 Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl] (I)
280 g (2,2 Mol) L-Pyroglutaminsäure und 568 g (5,6 Mol)
Essigsäureanhydrid wurden 4 h unter Rückfluß gerührt.
Überschüssiges Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt, der verbliebene Rückstand mit 300 ml H₂O versetzt
10 und intensiv gerührt. Nach Filtration und Trocknung wurden 79 g als farbloser Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im Einklang.

15 Beispiel 2

Struktur im Einklang.

N-Acetyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure

77,6 g (0,6 Mol) DL-Pyroglutaminsäure und 121,6 g (1,2 Mol)
Triethylamin wurden in 800 ml Acetonitril vorgelegt und
unter Rühren bei Eisbadtemperatur eine Lösung aus 67,2 g

20 (0,6 Mol) Acetylchlorid in 400 ml Acetonitril innerhalb von
15 min zugetropft. Anschließend ließ man 1 h bei
Raumtemperatur rühren, filtrierte die Reaktionsmischung,
entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm
den Rückstand in 2 l H₂O auf und stellte mit KOH-Lösung auf
25 einen pH-Wert von 6. Es wurde mit Essigester gewaschen und
der pH-Wert der wäßrigen Lösung auf 2 eingestellt.
Nachfolgende Extraktion mit Essigester und Trocknung der
organischen Phase (MgSO₄) ergaben nach Entfernen des
Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation 20 g als farbloses
30 Öl. Die lH-NMR-spektroskopischen Daten stehen mit der

PCT/EP94/02569

Beispiel 3

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure

19,4 g (0,15 Mol) L-Pyroglutaminsäure wurden mit 30,4 g
(0,3 Mol) Triethylamin in 100 ml Acetonitril vorgelegt und
5 innerhalb von 20 Minuten 26,5 g (0,15 Mol) Nonanoylchlorid
bei 20 °C zugetropft. Anschließend ließ man 4 h bei 50 °C
rühren, filtrierte die Reaktionsmischung, entfernte das
Lösungsmittel des Filtrats im Rotationsverdampfer, nahm den
Rückstand in H₂O auf und stellte die schwach saure Lösung
10 mit Kaliumhydroxid neutral. Die wäßrige Phase wurde mit
Essigsester gewaschen, auf einen pH-Wert von 2 gestellt,
mit Essigester extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und das
Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden
26,3 g als farblosen Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR15 spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im
Einklang.

Beispiel 4

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure-natriumsalz

20 Das gemäß Beispiel 3 hergestellte Produkt wurde in 100 ml
Ethanol gelöst, die Lösung mit zur Carbonsäure äquivalenter
Menge ethanolischer NaOH (1-molar) versetzt; anschließend
wurde das Lösungsmittel entfernt.

25 Beispiel 5

Persäurebildung aus Aktivatoren gemäß Beispiel 1 bis 4 und deren Stabilität:

Zu jeweils 1 Liter Wasser, auf 40 °C temperiert, wurden 8 g eines bleichmittelfreien zeolithhaltigen Waschmittel-30 Turmpulver, 1,5 g Natriumperborat-monohydrat (Pbmh) und 0,5 g Aktivator zugegeben. In bestimmten Zeitabständen

wurden 100 ml-Proben entnommen, diese sofort auf ein Gemisch aus 250 g Eis und 15 ml Eisessig gegeben und anschließend nach Zugabe von Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert.

5 Unter den angegebenen Bedingungen wurden nur die in situ gebildeten Persäuren erfaßt. Die Ergebnisse - Gehalt Äquivalente Persäure in Zeitabhängigkeit - folgen aus Tabelle 1.

10 <u>Tabelle 1</u>: Persäurebildung und -stabilität

Aktivator gemäß Beispiel	1	2	3	4
Zeit (Min)	P		Aquivalent ssen)	e
2	1,23	0,17	0,15	0,25
10	0,76	0,54	0,42	0,52
20	0,46	0,59	0,57	0,58
30	0,21	0,53	0,59	0,56
40		0,50	0,59	0,52
50		0,45	0,55	0,46

Aus dem Verlauf der Persäurebildung und deren Abbau ist erkennbar, daß der Aktivator gemäß Beispiel 1 unter den Testbedingungen gut löslich ist und nach kurzer Zeit etwa 62 % der theoretisch möglichen Persäuremenge verfügbar ist. Die Aktivatoren der Beispiele 2 bis 4 zeigen eine höhere Stabilität der gebildeten Persäure. Die Persäurebildung wird durch Verwendung eines Aktivators in der Salzform gegenüber demjenigen in der Säureform beschleunigt.

WO 95/14075 PCT/EP94/02569

13

Beispiel 6

Bleichleistung der Aktivatoren an Geweben (Baumwolle; WFK-Tomatenketchup) mit Testanschmutzungen in einem Laborwaschgerät bei 40 °C.

5 Die Prüfung erfolgt im Launderometer (Typ Atlas) unter Verwendung eines bleichmittel- und aktivatorfreien handelsüblichen Waschmittels aus dem US-Markt (TIDE-Ultra®).

Waschflotte:

200 ml

10 Wasserhärte:

5°d

Temperatur:

40 °C

Spülen:

Leitungswasser 3*30 s

Flottenverhältnis:

1:20 Ca:Mg = 2,7:1

Waschzeit:

15 Min.

Die Einsatzmengen (g pro Waschflotte) sowie Testergebnisse folgen aus der Tabelle 2. Die Bestimmung der Remissionszunahme erfolgte bei 460 nm (Datacolor Elrepho 2000, Xenonlampe, UV-Sperrfilter 420 nm, BaSO₄ als Standard (100 %)).

Tabelle 2:

Test-Nr.	๙	q	υ	р	ø.	44	б
Zusammensetzung:							
Waschmittel	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Pbmh	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
Aktivator aus Beispiel 1	0,015	0,023					
Aktivator aus Beispiel 2			0,015	0,037			
Aktivator aus Beispiel 4					0,015	0,019	
Aktivator TAED (zum Vergleich)							0,016
Testanschmutzung: Tomatenketchup				,			
% Remissions- zunahme	19,0	20,9	16,2	16,6	16,4	17,1	1,7,6

Beispiel 7

Die Bleichwirkung des Aktivators gemäß Beispiel 4 wurde an sechs Testanschmutzungen auf Baumwolle (Bandy-black-Lehm; WFK-BW: Tee, Curry, Rotwein, Kaffee, Tomatenketchup) im Vergleich zu TAED im Launderometer (Atlas) getestet.

Temperatur:

60 °C

Zugabemengen: Waschmittel *)

3,8 g/1

Pbmh

0,71 g/1

Aktivator

0,24 g/1

10 Flottenverhältnis:

1 : 20

Waschflotte:

200 ml

Waschzeit:

15 Min. (Laborwaschgerät)

Wasserhärte:

14 °d

Spülen:

 $3 \times 30 s$

15 Die aus sechs Testanschmutzungen ermittelte (arithmetisches Mittel) Bleichwirkung, angegeben als % Remissionszunahme (Meßbedingungen analog Beispiel 6), betrug

Aktivator 4:

18,1 %

TAED:

18,2 %

20

	*)	Waschmittelbestandteile	in g/l Flotte
		Alkylbenzolsulfonate	0,52
		Fettalkoholethoxylate	0,35
		Seife	0,10
25		Zeolith A	1,52
		Polycarboxylate	0,18
		Soda	0,76
		Na- und Mg-silikate	0,24
		CMC	0,06
30		Hilfsstoffe (insgesamt)	0,07
30		Hilfsstoffe (insgesamt)	0,07

16

Patentansprüche

1. Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten der Formel (I)

5

oder allgemeinen Formel (II)

10

$$\begin{array}{c}
O \\
C \\
O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
C \\
O
\end{array}$$
Formel (II)

worin bedeuten:

15 R^1 Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

R² linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C₁- bis C₃-Alkoxy,
-N((C₁-C₃)alkyl)₃+Cl⁻, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann, oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C₁- bis C₄-Alkyl, Carboxy, -SO₃H, -CN, -N((C₁-C₃)alkyl)₃+Cl⁻ oder -NO₂ sein können,

30

20

25

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

$$\begin{array}{c} O \\ C \\ -OR_1 \\ C \\ O \\ \end{array}$$
 Formel (III)

5

15

30

wobei \mathbb{R}^1 die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

- als Aktivatoren für anorganische
 Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen,
 insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und
 Desinfektionsflotten.
 - Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

daß zur Aktivierung die Verbindung der Formel (I), also Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], eingesetzt wird.

- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- 20 daß zur Aktivierung N-Acetyl-pyroglutaminsäure oder N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder ein Alkalisalz der genannten Säuren eingesetzt wird.
 - Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
- 25 daß als Persauerstoffverbindung Wasserstoffperoxid, ein Perborat oder Percarbonat eingesetzt wird.
 - 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung von 1 Mol Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator eingesetzt wird.

- Bleich-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, enthaltend eine anorganische Persauerstoffverbindung und einen Aktivator, dadurch gekennzeichnet,
- 5 daß es als Aktivator ein N-acetyliertes Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I)

10

oder allgemeinen Formel (II)

15

worin bedeuten:

- R^1 Wasserstoff, C_1 bis C_4 -Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,
- ${\tt R}^2$ linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 120 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C₁- bis C₃-Alkoxy, $-N((C_1-C_3)alkyl)_3+Cl^-$, Phenyl oder ein- oder
- 25 zweifach substituiertes Phenyl aufweisen oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C₁- bis C₄-Alkyl, Carboxy, $-SO_3H$, -CN, $-N((C_1-C_3)alkyl)_3+Cl^-$ oder $-NO_2$ 30 sein können,

5

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

wobei R¹ die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

- 10 enthält.
 - 7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl] enthält.
- 15 8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder ein Alkalisalz der Säure enthält.
- Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß es als anorganische Persauerstoffverbindung ein Perborat oder Percarbonat enthält und pro Mol Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator.
 - 10. N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure und deren Alkalisalze.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte mal Application No PCT/EP 94/02569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C1103/30 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D C07D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. EP,A,O 427 224 (KAO CORPORATION) 15 May X 1,3-6,8, see page 2, line 33 - page 3, line 26 see page 5, line 33 see page 6, line 22 - line 35 JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1 vol.74, no.10, 24 May 1952, WASHINGTON, DC US pages 2859 - 2864 J. A. KING ET. AL. 'The Reaction of Glutamic Acid with Acetic Anhydride and Pyridine' cited in the application * page 2859, formula V * * page 2861, formula IX * -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed in the art. "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 28.11.94 7 November 1994 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiann 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Form PCT/ISA/218 (second sheet) (July 1992)

Fax: (+31-70) 340-3016

. 1

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: onal Application No PCT/EP 94/02569

C(Cooperation	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *		Relevant to claim No.
A	EP,A,O 399 584 (UNILEVER NV) 28 November 1990 see page 4, line 11 - line 20 see page 4, line 32, right-hand side of the	1,3-6,8, 9
X	EP,A,O 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27 March 1985 see page 6, line 30 see page 7, line 2 - line 3	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on paient family members

Inte onal Application No PCT/EP 94/02569

Patent document cited in search report	Publication date		t family ber(s)	Publication date
EP-A-0427224	15-05-91	CA-A- US-A- JP-A-	2029433 5220051 3246263	09-05-91 15-06-93 01-11-91
EP-A-0399584	28-11-90	AU-B- AU-A- JP-A- US-A-	616356 5483990 3017197 5106528	24-10-91 15-11-90 25-01-91 21-04-92
EP-A-0135444	27-03-85	FR-A- JP-A-	2551751 60149559	15-03-85 07 - 08-85

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen PCT/EP 94/02569

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindessprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D C07D

Recherchierte aber meht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit chese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,O 427 224 (KAO CORPORATION) 15. Mai 1991 siehe Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile	1,3-6,8, 9
	26 siehe Seite 5, Zeile 33 siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 35	
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd.74, Nr.10, 24. Mai 1952, WASHINGTON, DC US Seiten 2859 - 2864 J. A. KING ET. AL. 'The Reaction of Glutamic Acid with Acetic Anhydride and Pyridine' in der Anmeldung erwähnt * page 2859, formula V * * page 2861, formula IX *	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entochmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als beionders bedeutsam anzusehen ist. 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist. 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soil oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt). 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht. 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist.	karm nicht als auf erfinderischer Tätigkeit berühend oberannet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. November 1994	2 8. 11. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Ketterer, M

Formblatt PCT/ISA/218 (Blatt 2) (Juli 1992)

• 1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: males Aktenzeichen
PCT/EP 94/02569

		PCT/EP 9	4/02569
C.(Fortset	ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategone	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowat erforderlich unter Angabe der in Betracht komi	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,O 399 584 (UNILEVER NV) 28. November 1990 siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 32, Formel ganz rechts		1,3-6,8,
X	siehe Seite 4, Zeile 32, Formel ganz rechts EP,A,O 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27. März 1985 siehe Seite 6, Zeile 30 siehe Seite 7, Zeile 2 - Zeile 3		10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in .nonales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied Patent	d(er) der familie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0427224	15-05-91	CA-A- US-A- JP-A-	2029433 5220051 3246263	09-05-91 15-06-93 01-11-91	
EP-A-0399584	28-11-90	AU-B- AU-A- JP-A- US-A-	616356 5483990 3017197 5106528	24-10-91 15-11-90 25-01-91 21-04-92	
EP-A-0135444	27-03-85	FR-A- JP-A-	2551751 60149559	15-03-85 07-08-85	

		•